

AGENT FOR ACCELERATING PICKLING, PICKLING LIQUID COMPOSITION CONTAINING THE AGENT FOR ACCELERATING PICKLING, AND PICKLING OF METAL THEREWITH

Publication number: JP10183186

Publication date: 1998-07-14

Inventor: SASAKI HIROSHI; OKAHARA HARUO; FUJIWARA KAZUYUKI

Applicant: ASAHI KAGAKU KOGYO CO LTD

Classification:

- **international:** **C11D7/26; C11D7/32; C23G1/02; C23G1/06; C23G1/08; C11D7/22; C23G1/02; C23G1/08; (IPC1-7): C11D7/32; C11D7/26; C23G1/02; C23G1/06; C23G1/08**

- **european:**

Application number: JP19960346245 19961225

Priority number(s): JP19960346245 19961225

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10183186

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an pickling-accelerating agent selected from formic acid, a nitrogen atom-containing heterogenous ring compound, etc., capable of preventing increase in the corrosion of a metal substrate, etc., and capable of accelerating a rate for removing oxide films and scales adhered to the surface of the metal substrate, etc.

SOLUTION: This pickling-accelerating agent comprises at least one compound selected from the group consisting of formic acid, metal formate salts, compounds produced by neutralizing the formic acid, heterogenous ring compounds containing nitrogen atoms, respectively, and compounds produced by neutralizing the heterogeneous ring compounds. The pickling-accelerating agent preferably further contains an agent for inhibiting pickling corrosion. The nitrogen atom-containing heterogeneous ring compound includes a compound of the formula (A-E are each H, OH, OCH₃, OC₂H₅, etc.). The pickling-accelerating agent is added to a pickling liquid in an amount of 1-50,000mg, preferably 5-5,000mg, per L of the pickling liquid. A time required for removing oxide films, stains, etc., adhered to the surface can thereby largely be shortened without increasing the corrosion of the metal substrate.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-183186

(43)公開日 平成10年(1998)7月14日

(51)Int.Cl.⁶
C 11 D 7/32
7/26
C 23 G 1/02
1/06
1/08

識別記号

F I
C 11 D 7/32
7/26
C 23 G 1/02
1/06
1/08

審査請求 未請求 請求項の数16 O.L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平8-346245

(22)出願日 平成8年(1996)12月25日

(71)出願人 000213840
朝日化学工業株式会社
大阪市中央区北浜4丁目7番28号
(72)発明者 佐々木 浩
大阪府大阪市城東区鳴野西4丁目1番24号
朝日化学工業株式会社内
(72)発明者 岡原 治男
大阪府大阪市城東区鳴野西4丁目1番24号
朝日化学工業株式会社内
(72)発明者 藤原 和志
大阪府大阪市城東区鳴野西4丁目1番24号
朝日化学工業株式会社内
(74)代理人 弁理士 西教 圭一郎

(54)【発明の名称】 酸洗促進剤、酸洗促進剤を含んだ酸洗液組成物およびこれらを用いる金属の酸洗方法

(57)【要約】

【課題】 金属の酸洗工程において、金属素地の腐食を抑制し、金属の母材の色調を低下させることなく、また酸洗後の回収工程に悪影響を与えることなく酸洗速度を促進する。

【構成】 蟻酸、蟻酸金属塩、蟻酸を中和して成る化合物、窒素原子を含むヘラコ環化合物および窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種から成る酸洗促進剤を酸洗液に添加してなる酸洗組成物で金属を酸洗する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蟻酸、蟻酸金属塩、蟻酸を中和して成る化合物、窒素原子を含むヘテロ環化合物および窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種から成ることを特徴とする酸洗促進剤。

【請求項2】 前記酸洗促進剤がさらに酸洗腐食抑制剤を含むことを特徴とする請求項1記載の酸洗促進剤。

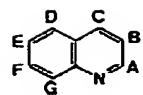
【請求項3】 前記蟻酸金属塩が蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、蟻酸カルシウムおよび蟻酸バリウムから成る群より選ばれる1種以上であり、蟻酸を中和して成る化合物が蟻酸をアンモニアまたはアミン化合物で中和して得られる化合物の1種以上であり、窒素原子を含むヘテロ環化合物が化1、化2、化3で表される化合物群から選ばれる1種以上であり、窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物が化1、化2、化3で表される化合物群から選ばれる1種以上の化合物を無機酸および/または有機酸で中和して得られる化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の酸洗促進剤。

【化1】



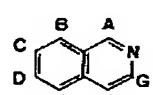
A, B, C, D, Eは、各々同一であるか、異なっており、H, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, C₆H₁₁, C₆H₉(Br)₂, Cl, Br, F, I, NH₂, NHNH₂, NO₂, CN, CONH₂, SO₃H, SH, CSNH₂, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, SO₂Cl, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COOH, CHO, CH=CH₂, COCH₃, COCH₂CH₃, N(CH₃)₂またはRを示し、Rは式(CXY)n-CZ₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C₆H₅, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

【化2】



A, B, C, D, E, F, Gは、各々同一であるか、異なっており、H, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, C₆H₁₁, C₆H₉(Br)₂, Cl, Br, F, I, NH₂, NHNH₂, NO₂, CN, CONH₂, SO₃H, SH, CSNH₂, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COOH, CHOまたはRを示し、Rは式(CXY)n-CZ₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C₆H₅, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C₆H₅, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

【化3】



A, B, C, D, E, F, Gは、各々同一であるか、異なっており、H, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, C₆H₁₁, C₆H₉(Br)₂, Cl, Br, F, I, NH₂, NHNH₂, NO₂, CN, CONH₂, SO₃H, SH, CSNH₂, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, SO₂Cl, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COOH, CHO, CH=CH₂, COCH₃, COCH₂CH₃, N(CH₃)₂またはRを示し、Rは式(CXY)n-CZ₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C₆H₅, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C₆H₅, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

H, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CS NH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C H₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, O H, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CS NH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

【請求項4】 前記化1で表される化合物群が、ピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジン、プロピルピリジン、ピリジンメタノール、アミノピリジン、ピリジンスルホン酸、ビニルピリジン、ピリジンカルボン酸、ピリジンジカルボン酸、メチルエチルピリジン、シアノピリジン、クロロニコチン酸、ジアミノピリジン、アミノメチルピリジン、ジメチルアミノピリジン、クロロピリジン、ジクロロピリジン、ピリジンメタノール、ピリジンエタノール、ピリジンエタンスルホン酸、ケリダム酸およびシトラジン酸から成り、前記化2で表される化合物群が、キノリン、メチルキノリン、キノリンカルボン酸、クロロキナルジン、ヒドロキシキノリン、キノリンメタノール、クロロキノリン、ニトロキノリン、キノリンアルデヒド、キノリンスルホニルクロライド、ヒドロキシメチルキノリン、クロロメチルキノリン、ジメチルキノリンおよびキノリンチオールから成り、そして化3で表される化合物群がイソキノリン、ヒドロキシイソキノリン、クロロイソキノリン、イソキノリンスルホン酸およびイソキノリンスルホニルクロライドから成ることを特徴とする請求項3記載の酸洗促進剤。

【請求項5】 蟻酸、蟻酸金属塩、蟻酸を中和して成る化合物、窒素原子を含むヘテロ環化合物および窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種から成る酸洗促進剤を0.0001~5重量%と、有機酸を含んでいてもよい無機酸1~50重量%と、残部に水とを含んで成ることを特徴とする酸洗液組成物。

【請求項6】 蟻酸、蟻酸金属塩、蟻酸を中和して成る化合物、窒素原子を含むヘテロ環化合物および窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種から成る酸洗促進剤を0.0001~5重量%と、有機酸1~99.99重量%と、残部に水とを含んで成ることを特徴とする酸洗液組成物。

【請求項7】 前記酸洗組成物がさらに酸洗腐食抑制剤を含むことを特徴とする請求項5または6に記載の酸洗

液組成物。

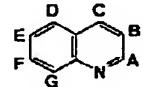
【請求項8】 前記蟻酸金属塩が蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、蟻酸カルシウムおよび蟻酸バリウムから成る群より選ばれる1種以上であり、蟻酸を中和して成る化合物が蟻酸をアンモニアまたはアミン化合物で中和して得られる化合物の1種以上であり、窒素原子を含むヘテロ環化合物が化1、化2、化3で表される化合物群から選ばれる1種以上であり、窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物が化1、化2、化3で表される化合物群から選ばれる1種以上の化合物を無機酸および/または有機酸で中和して得られる化合物であることを特徴とする請求項5~7のいずれかに記載の酸洗組成物。

【化1】



A, B, C, D, Eは、各々同一であるか、異なっており、H, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, C₆H₁₁, C₆H₉(Br)₂, Cl, Br, F, I, NH₂, NHH₂, NO₂, CN, CONH₂, SO₃H, SH, CSNH₂, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, SO₂Cl, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COOH, CHO, CH=CH₂, COCH₃, COCH₂CH₃, N(CH₃)₂またはRを示し、Rは式(CXY)n-CZ₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, CH₃, CH₂C H₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=N OH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=N OH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

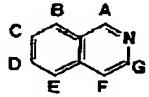
【化2】



A, B, C, D, E, F, Gは、各々同一であるか、異

なっており、H, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, C₆H₁₁, C₆H₉(Br)₂, Cl, Br, F, I, NH₂, NHHN₂, NO₂, CN, CONH₂, SO₃H, SH, CSNH₂, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂O^H, CH=CHCOOH, SO₂Cl, CONHCH₂C_H₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COOH, CHO, CH=CH₂, COCH₃, COCH₂CH₃, N(CH₃)₂またはRを示し、Rは式(CXY)n-CZ₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C_H₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, O^H, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC_H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C_H₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, O^H, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC_H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

【化3】



A, B, C, D, E, F, Gは、各々同一であるか、異なっており、H, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, C₆H₁₁, C₆H₉(Br)₂, Cl, Br, F, I, NH₂, NHHN₂, NO₂, CN, CONH₂, SO₃H, SH, CSNH₂, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂O^H, CH=CHCOOH, SO₂Cl, CONHCH₂C_H₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COOH, CHO, CH=CH₂, COCH₃, COCH₂CH₃, N(CH₃)₂またはRを示し、Rは式(CXY)n-CZ₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C_H₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, O^H, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC_H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一である。

あるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C_H₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, O^H, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC_H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

【請求項9】 前記化1で表される化合物群が、ピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジン、プロピルピリジン、ピリジンメタノール、アミノピリジン、ピリジンスルホン酸、ビニルピリジン、ピリジンカルボン酸、ピリジンジカルボン酸、メチルエチルピリジン、シアノピリジン、クロロニコチン酸、ジアミノピリジン、アミノメチルピリジン、ジメチルアミノピリジン、クロロピリジン、ジクロロピリジン、ピリジンメタノール、ピリジンエタンスルホン酸、ケリダム酸およびシトラジン酸から成り、前記化2で表される化合物群が、キノリン、メチルキノリン、キノリンカルボン酸、クロロキナルジン、ヒドロキシキノリン、キノリンメタノール、クロロキノリン、ニトロキノリン、キノリナルデヒド、キノリンスルホニルクロライド、ヒドロキシメチルキノリン、クロロメチルキノリン、ジメチルキノリンおよびキノリンチオールから成り、そして化3で表される化合物群がイソキノリン、ヒドロキシイソキノリン、クロロイソキノリン、イソキノリンスルホン酸およびイソキノリンスルホニルクロライドから成ることを特徴とする請求項8記載の酸洗液組成物。

【請求項10】 前記無機酸が硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、フッ酸および硝酸から成る群より選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項5および7~9のいずれかに記載の酸洗液組成物。

【請求項11】 有機酸を含んでいてもよい無機酸から成る酸洗液1にに対して、蟻酸、蟻酸金属塩、蟻酸を中和して成る化合物、窒素原子を含むヘテロ環化合物および窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種から成る酸洗促進剤を1~50.000mg添加して成る酸洗液組成物で金属を酸洗することを特徴とする金属の酸洗促進方法。

【請求項12】 前記酸洗液組成物がさらに酸洗腐食抑制剤を含むことを特徴とする請求項11記載の金属の酸洗促進方法。

【請求項13】 前記無機酸が硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、フッ酸および硝酸から成る群より選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項11記載の金属の酸洗促進方法。

【請求項14】 前記金属が鉄鋼、銅またはこれらの金属の合金であることを特徴とする請求項11記載の金属の酸洗促進方法。

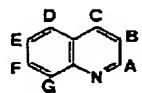
【請求項15】 前記蟻酸金属塩が蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、蟻酸カルシウムおよび蟻酸バリウムから成る群より選ばれる1種以上であり、蟻酸を中和して成る化合物が蟻酸をアンモニアまたはアミン化合物で中和して得られる化合物の1種以上であり、窒素原子を含むヘテロ環化合物が化1、化2、化3で表される化合物群から選ばれる1種以上であり、窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物が化1、化2、化3で表される化合物群から選ばれる1種以上の化合物を無機酸および/または有機酸で中和して得られる化合物であることを特徴とする請求項11記載の金属の酸洗促進方法。

【化1】



A, B, C, D, Eは、各々同一であるか、異なっており、H, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, C₆H₁₁, C₆H₉(Br)₂, Cl, Br, F, I, NH₂, NNH₂, NO₂, CN, CONH₂, SO₃H, SH, CSNH₂, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=C HCOOH, SO₂Cl, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COOH, CHO, CH=CH₂, COCH₃, COCH₂CH₃, N(CH₃)₂またはRを示し、Rは式(CXY)n-CZ₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, CH₃, CH₂C H₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, N O₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

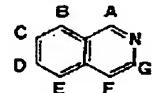
【化2】



A, B, C, D, E, F, Gは、各々同一であるか、異なっており、H, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, C₆H₁₁, C₆H₉(Br)₂, Cl, Br, F, I, NH₂, NNH₂, NO₂, CN, CONH₂, SH, CSNH₂, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=C HCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

r, F, I, NH₂, NNH₂, NO₂, CN, CONH₂, SH, CSNH₂, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, SO₂Cl, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COOH, CHOまたはRを示し、Rは式(CXY)n-CZ₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C H₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C H₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

【化3】



A, B, C, D, E, F, Gは、各々同一であるか、異なっており、H, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, C₆H₁₁, C₆H₉(Br)₂, Cl, Br, F, I, NH₂, NNH₂, NO₂, CN, CONH₂, SH, CSNH₂, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=C HCOOH, SO₂Cl, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COOH, CHOまたはRを示し、Rは式(CXY)n-CZ₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C H₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

H, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CS NH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。

【請求項1】 前記化1で表される化合物群が、ピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジン、プロピルピリジン、ピリジンメタノール、アミノピリジン、ピリジンスルホン酸、ビニルピリジン、ピリジンカルボン酸、ピリジンジカルボン酸、メチルエチルピリジン、シアノピリジン、クロロニコチン酸、ジアミノピリジン、アミノメチルピリジン、ジメチルアミノピリジン、クロロピリジン、ジクロロピリジン、ピリジンメタノール、ピリジンエタノール、ピリジンエタンスルホン酸、ケリダム酸およびシトラジン酸から成り、前記化2で表される化合物群が、キノリン、メチルキノリン、キノリンカルボン酸、クロロキナルジン、ヒドロキシキノリン、キノリンメタノール、クロロキノリン、ニトロキノリン、キノリンアルデヒド、キノリンスルホニルクロライド、ヒドロキシメチルキノリン、クロロメチルキノリン、ジメチルキノリンおよびキノリンチオールから成り、そして化3で表される化合物群がイソキノリン、ヒドロキシイソキノリン、クロロイソキノリン、イソキノリンスルホン酸およびイソキノリンスルホニルクロライドから成ることを特徴とする請求項1 2記載の金属の酸洗促進方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、金属の表面に付着している酸化物皮膜（鏽、熱延ミルスケール等）および熱交換器の表面に付着するスケール（金属酸化物と硬度成分との混合物）の除去の際に酸洗液に添加する酸洗促進剤および酸洗促進剤を含んだ酸洗液組成物ならびにこれらを用いる金属の酸洗促進方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱間圧延鋼板などの金属の熱延材料や熱処理を施した金属材料表面には、一般に酸化物皮膜（ミルスケール等）が付着しており、後工程（冷延、メッキ処理等）に供するためにこの酸化物皮膜を除去することが必要である。

【0003】 また、発電プラントや化学プラントなどのボイラーや熱交換器表面には、金属酸化物を主体としてその他硬度成分を含んだスケールがプラントの稼働によって生成する。このようなスケールが金属表面に付着生成するとプラントの熱効率を低下させたり、伝熱管の異常過熱を引き起こし危険であるため除去する必要がある。

【0004】 これら金属表面に付着している酸化物皮膜および熱交換器表面に付着しているスケールの除去には、硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、硝酸、フッ

酸、シユウ酸、クエン酸のような無機酸または有機酸およびこれらの混合物の水溶液による洗浄、いわゆる「酸洗」が広く行われている。

【0005】 しかし、これらの酸は、酸洗時において酸化物皮膜やスルファミン酸を溶解除去するだけでなく金属素地までも同時に溶解するため、従来から金属素地腐食の抑制のために腐食抑制剤が使用されている。

【0006】 酸洗において、強固に付着した酸化物皮膜は除去しがたく、これを完全に除去するためにはかなり長時間の酸洗時間が必要となる。また、金属素地を保護する目的で酸洗液に添加される腐食抑制剤の多くは、酸洗速度を遅延させるという欠点を有している。このためさらに長時間の酸洗時間が必要となり、作業効率の低下を招いている。

【0007】 そこで、腐食抑制剤の性能低下が起きない範囲で酸濃度を高めたり、酸洗液の温度を高くして酸化物皮膜の除去する時間を短縮しているのが実状である。

【0008】 したがって、金属素地の腐食を抑制しながら酸洗を促進し、酸洗時間を短縮することは工業的に重要であり、強い要請のあるところである。

【0009】 従来、これらの問題点の解決にあたって界面活性剤を添加する方法（特開昭57-198273）、酸化剤と腐食抑制剤を添加する方法（特開昭63-2073780）、あるいは還元剤を添加する方法（特開昭47-34122）などが提案されている。さらに、有機硫黄化合物を添加する方法（特開平3-33171）も提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来技術では充分な酸洗促進効果が発揮されない、酸洗後の金属表面が黒変し品質の低下をきたす、酸洗液の回収工程においてSO_xガスが発生し環境に悪影響を与える、あるいは回収された酸化鉄中の硫黄濃度が高くなり磁性材料等に使用される際品質低下の原因となる、酸洗液が酸洗作業中に有毒ガスを発生し作業環境を悪化する、腐食抑制剤の金属素地腐食防止効果に悪影響を与えるなどの問題点がある。このため、上記の酸洗促進剤およびこれを用いた酸洗促進方法はほとんど使用されていないのが実状である。

【0011】 たとえば、特開平3-33171号公報には有機硫黄化合物を酸洗液に添加する方法が記載されているが、酸洗後の鋼板表面が黒変し品質低下をきたしたり、酸洗液の回収工程においてSO_xガスが発生し環境に悪影響を与える、あるいは回収された酸化鉄中の硫黄濃度が高くなり磁性材料等に使用される際品質低下の原因となる。また、特開昭57-198273号公報では含フッ素系界面活性剤および炭化水素系界面活性剤から成る酸洗促進剤が記載されているがアスコルビン酸、ヒドラジンなどの有機還元剤では充分な促進効果が認められない、亜硫酸塩、チオ硫酸塩などの無機還元剤では、

酸化物皮膜の溶解促進作用は認められるが、酸洗液への添加時、あるいは酸洗中に極めて有毒な亜硫酸ガスや硫化水素ガスを発生し作業環境の著しい劣悪化を招く、また腐食抑制剤の素地腐食の防止効果に対して悪影響を与え、さらに酸洗後の金属素地表面の色調低下による品質の低下を起こすという問題点がある。

【0012】本発明は、上記の従来技術の問題点である金属素地の腐食の増加や酸洗後の金属素地表面の品質を低下させることなく、さらに有毒ガスの発生や回収工程における酸化鉄の品質を低下させることなしに金属表面に付着している酸化物皮膜やスケールの除去速度を促進する酸洗促進剤および酸洗促進剤を含む酸洗液ならびにこれを用いる酸洗促進方法を提供することにある。

[0013]

【課題を解決するための手段】本発明は、蟻酸、蟻酸金属塩、蟻酸を中和して成る化合物、窒素原子を含むヘテロ環化合物および窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種から成る酸洗促進剤を要旨とする。また本発明は、このような酸洗促進剤を酸洗液に添加した酸洗液組成物を要旨とする。さらに本発明は、前記酸洗促進剤あるいは前記酸洗液組成物を用いる金属の酸洗促進方法を要旨とする。なお、本明細書中で用いる「窒素原子を含むヘテロ環化合物」とは、化1、化2、化3の一般式で表される、以下の化合物群である。

[0014]

【化1】

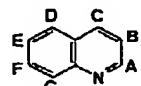


【0015】A, B, C, D, Eは、各々同一であるか、異なっており、H, OH, OCH₃, OC₂H₅, O C₃H₇, OC₄H₉, C₆H₁₁, C₆H₉(Br)₂, Cl, Br, F, I, NH₂, NHNH₂, NO₂, CN, CO NH₂, SO₃H, SH, CSNH₂, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂O H, CH=CHCOOH, SO₂Cl, CONHCH₂C H₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COOH, CHO, CH=CH₂, COCH₃, COCH₂CH₃, N(CH₃)₂またはRを示し、Rは式(CXY)n-Z₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C H₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, Cl, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CS NH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHC H₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, C

H_3 , CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $=\text{O}$, $-\text{O}-$, O
 H , Cl , Br , F , I , SO_3H , SH , NH_2 , CS
 NH_2 , NO_2 , CN , CONH_2COOH , SO_2Cl ,
 $\text{CH}=\text{NOH}$, NHCOOCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CHO}$,
 CONHCH_2OH , $\text{CH}=\text{CHCOOH}$, CONHC
 $\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$, CHO ま
 たは $\text{CH}=\text{CH}_2$ を示し、そして n は0~6である。

[0016]

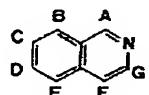
【化2】



【0017】A, B, C, D, E, F, Gは、各々同一であるか、異なっており、H, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, C₆H₁₁, C₆H₉(Br)₂, C₁, Br, F, I, NH₂, NHNH₂, NO₂, C, N, CONH₂, SO₃H, SH, CSNH₂, CH=N OH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, SO₂Cl, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COO H, CHO, CH=CH₂, COCH₃, COCH₂C H₃, N(CH₃)₂またはRを示し、Rは式(CXY) n-CZ₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, C₁, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, C₁, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂Cl, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOOH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0～6である。

[0018]

【化3】



【0019】A, B, C, D, E, F, Gは、各々同一であるか、異なっており、H, OH, OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , OC_4H_9 , C_6H_{11} , C_6H_9 (Br),

C1, Br, F, I, NH₂, NHNH₂, NO₂, C-N, CONH₂, SO₃H, SH, CSNH₂, CH=N OH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONH CH₂OH, CH=CHCOOH, SO₂C1, CONH CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, COO H, CHO, CH=CH₂, COCH₃, COCH₂C H₃, N(CH₃)₂またはRを示し、Rは式(CXY)n-CZ₁Z₂Z₃で表され、式中、XおよびYは、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, C1, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COOH, SO₂C1, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(C H₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCOO H, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHC H₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、Z₁, Z₂, Z₃は、各々同一であるか、異なっており、独立してあるいは共に、H, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, =O, -O-, OH, C1, Br, F, I, SO₃H, SH, NH₂, CSNH₂, NO₂, CN, CONH₂COO H, SO₂C1, CH=NOH, NHCOOCH₃, N(CH₃)CHO, CONHCH₂OH, CH=CHCO OH, CONHCH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH=CHCH₃, CHOまたはCH=CH₂を示し、そしてnは0~6である。本発明に従えば、蟻酸、蟻酸金属塩、蟻酸を中和して成る化合物、窒素原子を含むヘテロ環化合物および窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種から成ることを特徴とする酸洗促進剤が提供される。好ましくは、本発明の酸洗促進剤は、酸洗腐食抑制剤をさらに含む。

【0020】本発明の酸洗促進剤において、好ましくは蟻酸金属塩は、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、蟻酸カルシウムおよび蟻酸バリウムから成る群より選ばれる。さらに、蟻酸を中和して成る化合物は、蟻酸をアンモニアまたはアミン化合物で中和して得られる化合物であることが好ましい。さらに、窒素原子を含むヘテロ環化合物は、化1、化2、化3で表される化合物群から選ばれる化合物であることが好ましい。加えて、窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物は、窒素原子を含むヘテロ環化合物を無機酸および/または有機酸で中和して得られる化合物であることが好ましい。

【0021】本発明は、前記酸洗促進剤を0.0001~5重量%と、有機酸を含んでいてもよい無機酸1~50重量%と、残部に水とを含んで成ることを特徴とする酸洗液組成物をも提供する。

【0022】本発明は、前記酸洗促進剤を0.0001~5重量%と、有機酸1~99.99重量%と、残部に水とを含んで成ることを特徴とする酸洗液組成物をも提供する。

【0023】本発明は、有機酸を含んでいてもよい無機

酸の水溶液から成る酸洗液11に対して、前記酸洗促進剤を1~50,000mg添加して成る酸洗液組成物で金属を酸洗することを特徴とする金属の酸洗促進方法をも提供する。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明に従えば、蟻酸、蟻酸金属塩、蟻酸を中和して成る化合物、窒素原子を含むヘテロ環化合物および窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種から成る酸洗促進剤を酸洗液に添加して金属の酸洗を行うと、金属素地の腐食の増加や酸洗後の金属素地表面の品質を低下させることなく、さらに有毒ガスの発生や回収工程における酸化鉄の品質を低下させることなしに金属表面に付着している酸化物皮膜やスケールの除去速度を促進することができる。

【0025】酸洗促進剤となるこれらの化合物が酸洗促進に寄与する理由は定かではないが、金属酸化物中のFe³⁺を還元し、酸洗液への溶解性の高いFe²⁺に変化させることによるか、あるいは酸洗液側に引き抜くことにより促進しているものと考えられる。

【0026】本発明で用いる好適な蟻酸金属塩は、前述のとおりであり、「蟻酸を中和して成る化合物」とは、蟻酸をアンモニアまたはアミン化合物で中和して得られる。この目的のために使用可能なアミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、メトキシプロピルアミン、エトキシプロピルアミン、ブトキシプロピルアミン、メチルヘキシルアミン、N-メチル-N、N-ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ヘキサンアミン、ヘキサンジアミン、プロピレンジアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジメチレンイミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルアミン、テトラメチルジアミノエタン、メチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、N、N-ジブチルエタノールアミン、ジイソブチルアミン、ジエチレンイミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、N、N-ジエチル-1,3-ブロバンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジアミノプロピルアミン、イミノジプロピルアミン、アミノエチルエタノールアミン、イソプロピルアミン、アニシン、モノイソプロパノールアミン、

ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ペントメチルジエチレントリアミン、ペントメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ペントエチレンヘキサミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アニリン、シクロヘキシルアミンなどを挙げることができる。

【0027】化1で表される化合物の代表例としては、ピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、イソプロピルピリジン、イソブチルピリジン、ルチジン、コリジン、メチルエチルピリジン、メチルブロピルピリジン、メチルブチルピリジン、ブチルベンチルピリジン、ジメチルピリジン、ジエチルピリジン、ジプロピルピリジン、トリメチルピリジン、シアノピリジン、ジシアノピリジン、シアノメチルピリジン、シアノジメチルヒドロキシピリジン、アミノピリジン、ジアミノピリジン、トリアミノピリジン、アミノメチルピリジン、アミノエチルピリジン、アミノブロピルピリジン、アミノジメチルピリジン、ジアミノメチルピリジン、アミノニトロピリジン、ヒドロキシピリジン、ジヒドロキシピリジン、ヒドロキシメチルピリジン、クロロピリジン、ジクロロピリジン、クロロアミノピリジン、クロロシアノピリジン、クロロニトロピリジン、アミノジクロロピリジン、アミノクロロメチルピリジン、クロロニトロメチルピリジン、アミノエチルアミノニトロピリジン、ヒドロキシエチルピリジン、ジメトキシピリジン、ピリジンメタノール、ピリジンジメタノール、ピリジンエタノール、エトキシニトロピリジン、メトキシピリジン、エトキシピリジン、ブトキシピリジン、メトキシエチルピリジン、アセチルピリジン、ジアセチルピリジン、ヒドロジノピリジン、ピリジンメタノール、メチルピリジンエタノール、エチルピリジンエタノール、ピリジンプロパンジオール、ビニルピリジン、ピリジンスルホン酸、アルデヒドピリジン、メチルビニルピリジン、エチルビニルピリジン、ピリジルアリルアルコール、ペンテニルピリジン、プロペニルブテニルピリジン、ブテニルペンテニルピリジン、ジメチルアミノピリジン、ビペリジノピリジン、フルオロピリジン、プロモピリジン、ジプロモシクロヘキサノピリジン、クロロピリジノール、ジブチルピリジンカルボキシレート、ピリジンカルボン酸、〔(メチルピリジン)プロボシキ〕エタノール、N-メチル-N-(ピリジル)ホルムアミド、ペンテニルピリジン、クロロメチルピリジン、プロボキシエチルピリジン、ピリジンアルドキシム、ピリジンジカルボニトリル、ピリジンジカルボニルジクロライド、ピリジンジカルボキシジアルデヒド、ピリジンジカルボキシアミド、ピリジンエタンスルホン酸、ピリジンプロパノール、ピリジンアセトニトリル、ピリジンアクリル酸、ヒドロキシ(ヒドロキシメチル)ピリジン、

ヒドロキシメチルニトロピリジン、ヒドロキシメチルピリジンカルボン酸、ヒドロキシニトロピリジン、メルカトピリジン、ヒドロキシメルカトピリジン、ジ-tert-ブチルピリジン、ジ-tert-ブチルメチルピリジン、メトキシニトロピリジン、ピリジルヒドロキシメタンスルホン酸、ピリジルチオ酢酸、テトラフルオロメチルピリジン、テトラフルオロピリジルカルボニトリル、メチルピリジンカルボキシアルデヒド、メチルピリジンジカルボン酸、メチルピリジンアセテート、メチルピリジルカーバメート、ピリジルアセトン、ピリジンカルボキシアルデヒド、アイオドメチルピリジノール、ピコリン、ブチルピコリン酸、ピコリンアミド、ピコリンアルデヒド、ピコリン酸、ピコリンスルホン酸、メチルピコリン酸、エチルピコリン酸、プロピルピコリン酸、ヒドロキシピコリンアミド、ヒドロキシピコリン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、ヒドロキシニコチン酸、クロロニコチン酸、ニコチン酸ヒドラジド、ニコチン酸メチルエステル、エチルイソニコチネート、ニコチン酸オクチルエステル、ニコチン酸フェニルエステル、プロモニコチン酸、アミノニコチン酸、クロロニコチンアミド、ジヒドロニコチン酸、ニコチンアミド、イソニコチンアミド、オニコチニアミド、イソプロピルニコチネート、メチルイソニコチネート、ブチルニコチネート、エチルメチルニコチネート、N-(ヒドロキシメチル)ニコチンアミド、N-(ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド、N,N-Bis(ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド、ケリダム酸、シトラジン酸などが挙げられる。

【0028】前記例挙した窒素原子を含むヘテロ環化合物の中で特に好ましいものは、ピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジン、プロピルピリジン、ピリジンメタノール、アミノピリジン、ピリジンスルホン酸、ビニルピリジン、ピリジンカルボン酸、ピリジンジカルボン酸、メチルエチルピリジン、シアノピリジン、クロロニコチン酸、ジアミノピリジン、アミノメチルピリジン、ジメチルアミノピリジン、クロロピリジン、ジクロロピリジン、ピリジンメタノール、ピリジンエタノール、ピリジンエタンスルホン酸、ケリダム酸、シトラジン酸などである。

【0029】化2で表される化合物の代表例としては、キノリン、メチルキノリン、キノリンカルボン酸、ヒドロキシキノリン、ニトロキノリン、ジメチルキノリン、キノリンチオール、クロロメチルキノリン、ヒドロキシメチルキノリン、キノリンスルホニルクロライド、キノリンアルデヒド、キノリンメタノール、クロロキノリン、ニトロキノリン、クロロキナルジン、キノリンスルホン酸、ヒドロキシキノリンカルボン酸、ヒドロキシニトロキノリン、ヒドロキシキノリンスルホン酸、ヒドロキシメチルキノリン、メトキシニトロキノリン、メトキシキノリンカルボン酸、メチルニト

ロキノリン、シアノキノリン、キノリンカルボキシアルデヒド、キノリンジオール、キノリンスルホニルクロライド、トリフルオロメチルキノリンチオール、トリフルオロメチルキノリール、ヒドロキシアイオドキノリンスルホン酸、ヒドロキシトリフルオロメチルキノリンカルボン酸、ジクロロヒドロキシキノリン、クロロヒドロキシキノリン、アミノニトロキノリン、プロモキノリン、アミノキナルジンなどが挙げられる。

【0030】前記例挙した窒素原子を含むヘテロ環化合物の中で特に好ましいものは、キノリン、メチルキノリン、キノリンカルボン酸、クロロキナルジン、ヒドロキシキノリン、キノリンメタノール、クロロキノリン、ニトロキノリン、キノリンアルデヒド、キノリンスルホニルクロライド、ヒドロキシメチルキノリン、クロロメチルキノリン、ジメチルキノリン、キノリンチオールなどである。

【0031】化3で表される化合物の代表例としては、イソキノリン、イソキノリンスルホン酸、ヒドロキシソキノリン、アミノイソキノリン、シアノイソキノリン、ニトロイソキノリン、ジヒドロキシイソキノリン、プロモイソキノリン、クロロヒドラジイソキノリン、プロピルカルバモイルテトラハイドロイソキノリン、ブチルカルバモイルテトラハイドロイソキノリン、メチルイソキノリン、イソキノリンカルボン酸、メチルイソキノリンカルボン酸、イソキノリンカルボニトリル、イソキノリンジオールなどが挙げられる。

【0032】前記例挙した窒素原子を含むヘテロ環化合物の中で特に好ましいものは、イソキノリン、ヒドロキシイソキノリン、クロロイソキノリン、イソキノリンスルホン酸、イソキノリンスルホニルクロライドなどである。

【0033】本発明に用いる好適な窒素原子を含むヘテロ環化合物は、前述のとおりであり、「窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物」とは、窒素原子を含むヘテロ環化合物を無機酸または有機酸で中和して得られる。この目的のために使用する無機酸としては、硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、フッ酸、および硝酸等が挙げられ、また有機酸としては、蟻酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、ヒドロキシ酢酸およびグルコン酸等が挙げられる。

【0034】本発明において、酸洗促進剤、さらに酸洗促進剤を含む酸洗液組成物に添加して使用できる酸洗腐食抑制剤としては、市販の入手可能な酸洗腐食抑制剤であり、酸洗促進剤と不都合な相互作用を示さないならばいかなるものでもよい。たとえば、朝日化学工業社製のイビットNo. 710N等が好適である。このような酸洗腐食抑制剤の本発明の酸洗促進剤への添加量は、両者の合計重量の5~99%の範囲であることが好ましい。

【0035】本発明の酸洗液組成物に酸洗腐食抑制剤を添加する場合、酸洗腐食抑制剤を既に含有する酸洗促進

剤を酸洗液に配合して酸洗液組成物とするか、または酸洗促進剤のみを含む酸洗液組成物に酸洗腐食抑制剤を改めて添加してもよい。いずれの場合も、酸洗腐食抑制剤の添加量は、酸洗液組成物中、酸洗液量に対して0.01~5%の範囲であることが好ましい。

【0036】また本発明において酸洗液への酸洗促進剤の添加量は、酸洗液1lに対して、1mg以上50,000mg以下、好ましくは5mg以上5,000mg以下である。添加量が1mg/1未満では、酸洗促進作用は認められない。特に、10mg/1以上で顕著な酸洗促進作用を示すが、5,000mg/1越えてもその作用はほとんど増加しない。

【0037】本発明で用いる酸洗液は、通常、酸洗原液を水で希釈して得られる。酸洗原液を構成する酸は、硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、フッ酸、または硝酸もしくはこれらの混酸である。さらに、シュウ酸、クエン酸、ギ酸、酒石酸、リンゴ酸、ヒドロキシ酢酸、またはグルコン酸等の有機酸も使用できる。有機酸と前記無機酸との混酸を使用してもよいが、この場合酸の合計量を1~50%とすることが好ましい。これは無機酸の濃度が50%を超えると、本発明の酸洗促進剤の一部が分解するおそれがあるためである。酸洗原液が有機酸のみの場合、本発明の酸洗促進剤は安定であり、上記のような分解をするおそれはないから、99.99%未満の酸洗原液をそのまま酸洗液として使用してもよい。

【0038】なお、酸洗原液として使用する酸は、窒素原子を含むヘテロ環化合物を窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物に変換するために用いる酸と実質的に同一である。したがって、窒素原子を含むヘテロ環化合物を酸洗促進剤として選び、酸洗液または酸洗原液に添加すると窒素原子を含むヘテロ環化合物を中和して成る化合物が、それを含む酸洗液組成物中で生成することができる。

【0039】本発明の酸洗促進剤を金属の酸洗促進方法に用いる時、酸洗促進剤を酸洗液または酸洗原液に添加し、酸洗液組成物を調製して行う。必要ならばこの酸洗液組成物を適宜水で希釈して用いる。

【0040】本発明の酸洗促進剤および酸洗液組成物は、金属一般の酸洗に用いて、顕著な酸洗促進作用を示すが、その対象金属として、鉄、炭素鋼、ステンレスなどの特殊鋼、銅、真鍮などの銅合金を挙げることができる。

【0041】本発明の酸洗促進剤は、酸洗腐食抑制剤の他に適当な界面活性剤と併用してもよい。

【0042】以上、本発明の酸洗促進剤および酸洗組成物についてその作用を説明したが、これらを用いた金属の酸洗促進方法についても同様にあてはまる。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により本発明の実施の態様を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限

定するものではない。

【0044】実施例1~13

水1L中に塩酸100gと第一鉄イオン50gとを含む酸洗液に、表1に示す本発明の酸洗促進剤を1g添加し、この液を80℃まで加温した後、ミルスケール付の熱間圧延鋼板を浸漬し、表面のミルスケール、錆の除去

に要する時間を測定した。結果を表1に示す。

比較例1

実施例1と同じ条件で実験を行った。ただし酸洗促進剤は用いていない。結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

	酸洗促進剤	酸化物皮膜除去に要する時間
実施例1	塩酸	16.2秒
実施例2	ピリジン	15.9秒
実施例3	α-ピコリン	16.3秒
実施例4	β-ピコリン	15.8秒
実施例5	γ-ピコリン	15.9秒
実施例6	2-アミノピリジン	16.2秒
実施例7	2-ビニルピリジン	16.0秒
実施例8	ニコチン酸アミド	16.0秒
実施例9	2,6-ルチジン	15.5秒
実施例10	2,4,6-コリジン	15.7秒
実施例11	キノリン	16.3秒
実施例12	イソキノリン	16.2秒
実施例13	2-メチルキノリン	16.4秒
比較例1	無添加	20.5秒

【0046】実施例14~26

水1L中に硫酸100gと第一鉄イオン50gとを含む酸洗液に、表1に示す本発明の酸洗促進剤を1g添加し、この液を80℃まで加温した後、ミルスケール付の熱間圧延鋼板を浸漬し、表面のミルスケール、錆の除去

に要する時間を測定した。結果を表2に示す。

比較例2

実施例14と同じ条件で実験を行った。ただし酸洗促進剤は用いていない。結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

	酸洗促進剤	酸化物皮膜除去に要する時間
実施例14	塩酸	33.5秒
実施例15	ピリジン	33.1秒
実施例16	α-ピコリン	32.9秒
実施例17	β-ピコリン	32.5秒
実施例18	γ-ピコリン	32.7秒
実施例19	2-アミノピリジン	33.5秒
実施例20	2-ビニルピリジン	33.0秒
実施例21	ニコチン酸アミド	33.1秒
実施例22	2,6-ルチジン	32.8秒
実施例23	2,4,6-コリジン	33.3秒
実施例24	キノリン	33.6秒
実施例25	イソキノリン	32.9秒
実施例26	2-メチルキノリン	32.5秒
比較例2	無添加	42.5秒

【0048】実施例27～38

水1L中にヒドロキシ酢酸100gを含む酸洗液に、表3に示す本発明の酸洗促進剤を1g添加し、この液を90°Cまで加温した後、ミルスケール付の熱間圧延鋼板を浸漬し、表面のミルスケール、錆の除去に要する時間を測定した。結果を表3に示す。

比較例3

実施例27と同じ条件で実験を行った。ただし酸洗促進剤は用いていない。結果を表3に示す。

【0049】

【表3】

	酸洗促進剤	酸化物皮膜除去に要する時間
実施例27	ピリジン	2分36秒
実施例28	α -ピコリン	2分40秒
実施例29	β -ピコリン	2分42秒
実施例30	γ -ピコリン	2分40秒
実施例31	2-アミノピリジン	2分45秒
実施例32	2-ビニルピリジン	2分33秒
実施例33	ニコチン酸アミド	2分36秒
実施例34	2, 6-ルチジン	2分43秒
実施例35	2, 4, 6-コリジン	2分40秒
実施例36	キノリン	2分42秒
実施例37	イソキノリン	2分40秒
実施例38	2-メチルキノリン	2分45秒
比較例3	無添加	4分5秒

【0050】実施例39～50

水1L中に塩酸100gと第一鉄イオン50gとを含む酸洗液に、表4に示す本発明の酸洗促進剤を1g添加し、この液を80°Cまで加温した後、ミルスケールを除去した熱間圧延鋼板を1分間浸漬し、腐食量を求めた。結果を表4に示す。比較例4

実施例39と同じ条件で試験を行った。ただし酸洗促進

剤として従来技術の亜硫酸アンモニウムを1g添加した。

比較例5

実施例39と同じ条件で実験を行った。ただし酸洗促進剤は用いていない。結果を表4に示す。

【0051】

【表4】

	酸洗促進剤	腐食試験時間(分)	腐食量(mg/cm ² ·min)
実施例39	ビリジン	1	0.448
実施例40	α-ピコリン	1	0.447
実施例41	β-ピコリン	1	0.450
実施例42	γ-ピコリン	1	0.445
実施例43	2-アミノビリジン	1	0.462
実施例44	2-ビニルビリジン	1	0.477
実施例45	ニコチン酸アミド	1	0.451
実施例46	2,6-ルチジン	1	0.460
実施例47	2,4,6-コリジン	1	0.453
実施例48	キノリン	1	0.461
実施例49	イソキノリン	1	0.433
実施例50	2-メチルキノリン	10	0.473
比較例4	亜硫酸アンモニウム	1	2.260
比較例5	無添加	1	0.470

$$\text{腐食量 (mg/cm}^2\cdot\text{min}) = \frac{\text{浸漬前試験片重量 (mg)} - \text{浸漬後試験片重量 (mg)}}{\text{試験片表面積 (cm}^2)}$$

【0052】実施例51～56

水1L中に塩酸100gと第一鉄イオン50gとを含む酸洗液に、本発明の酸洗促進剤の一種であるイソキノリンを0～10000mgの範囲で添加し、この液を80℃まで加温した後、ミルスケール付の熱間圧延鋼板とミルスケールを除去した熱間圧延鋼板を浸漬し、前者からミルスケールおよび錆の除去に要する時間を測定し、後者

から1分浸漬後の腐食量を求めた。結果を表5に示す。

比較例7

実施例51と同じ条件で試験を行った。ただし、酸洗促進剤として従来技術の亜硫酸アンモニウムを1g添加した。

【0053】

【表5】

	イソキノリンの添加量(mg/L)	酸化物皮膜除去に要する時間	腐食量(mg/cm ² ·min)	L値*
実施例51	10000	15.9	0.450	62.8
実施例52	5000	15.9	0.442	62.3
実施例53	500	16.0	0.462	63.2
実施例54	200	16.0	0.448	62.5
実施例55	20	16.3	0.455	62.1
実施例56	5	18.6	0.450	61.4
比較例6	0	20.8	0.470	60.5
比較例7	亜硫酸アンモニウム 1000	18.5	2.275	46.7

* L値は明度を表す。

【0054】実施例1～13と比較例1および表1から明らかなように、1L中に塩酸100gと第一鉄イオン50gを含む酸洗液を用い、80℃の酸洗条件では、本発明の酸洗促進剤1g/Lの添加は、金属の酸洗に顕著な効果がある。

同様に、実施例14～26と比較例2および実施例27～38および表2と表3から、硫酸等の無機酸およびドロキシ酢酸等の有機酸でも、本発明の酸洗促進剤の1g/Lの添加は、金属の酸洗促進に顕著な効果がある。

さらに実施例39～50と比較例4～5および表4から明らかなように本発明の酸洗促進剤は従来の酸洗促進剤のように金属素地の腐食を増加させることもない。また実施例51～56と比較例6、比較例7および表5から明らかなように酸洗液に対する本発明の酸洗促進剤の効果は、その添加量が5mg/L以上で効果がある。また10mg/Lで顕著な効果があり、5000mg/L以上にしてもその効果はほとんど変わらない。また従来技術の亜硫酸アンモニウムは酸洗促進効果は認められ

るが、金属素地の腐食が著しくさらに酸洗後の表面の明度も極端に低下し鋼材の品質低下が激しい。

【0055】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、本発明の酸洗促進剤および酸洗促進組成物ならびに酸洗促進方法は、金属素地の腐食を増加させることなく表面酸化物皮

膜、汚染物等の除去に必要な時間を大幅に短縮できる。しかも、本発明の酸洗促進剤ならびに酸洗促進方法は、有毒ガスの発生がなく新たな除害装置などの設備を必要とせず、金属素地表面の色調低下も起こさずさらに回収工程における金属の母材たとえば鋼材の品質も低下させない。